



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets

(19)

(11) Veröffentlichungsnummer:

0 042 090
A2

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(21) Anmeldenummer: 81104160.7

(51) Int. Cl.³: **C 09 B 67/22**, D 06 P 1/16,
C 09 B 57/14, C 09 B 57/02,
C 09 B 57/00

(22) Anmeldetag: 01.06.81

(30) Priorität: 12.06.80 DE 3021947

(71) Anmelder: **BAYER AG**, Zentralbereich Patente, Marken
und Lizenzen, D-5090 Leverkusen 1, Bayerwerk (DE)

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung: 23.12.81
Patentblatt 81/51

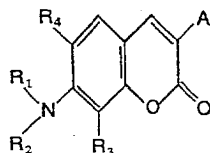
(72) Erfinder: **Wiegner, Dieter**, Nothauser Feld 4,
D-5068 Odenthal (DE)
Erfinder: **Harnisch, Horst, Dr.**, Heinenbusch 4,
D-5203 Much (DE)
Erfinder: **Raue, Roderich, Dr.**,
Berta-von-Suttner-Strasse 48, D-5090 Leverkusen (DE)

(84) Benannte Vertragsstaaten: **CH DE FR GB IT LI**

(54) Farbstoffpräparation sowie deren Verwendung als Warn- und Signalfarbe.

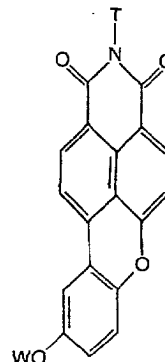
(57) Zum Färben von Warnkleidung aus hydrophoben Fasermaterialien in einem genormten Leuchtorange-Farbtönen eignen sich hervorragend Mischungen eines Gelbfarbstoffs der Formel

oder der Formel



worin

R₁ Alkyl,
R₂ Wasserstoff oder Alkyl oder R₁ mit R₂ oder R₁ bzw.
R₂ mit R₃ bzw. R₄ einen Ring bilden können, und
A einen Benzoxazol-, Benzimidazol-, Benzthiazol-,
Chinazolon- oder Thiadiazolrest bedeuten,

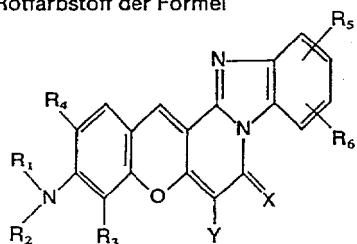


(Fortsetzung nächste Seite)

EP 0 042 090 A2

worin

W und T gegebenenfalls substituiertes Alkyl bedeuten,
mit einem Rotfarbstoff der Formel



worin

R₅ und R₆ für Wasserstoff, Chlor, Alkyl oder Alkoxy
stehen und

X NH oder O und

Y CN oder CONH₂ bedeuten.

- / -

BAYER AKTIENGESELLSCHAFT 5090 Leverkusen, Bayerwerk
Zentralbereich
Patente, Marken und Lizenzen K/kl-c

Farbstoffpräparation sowie deren Verwendung als Warn-
und Signalfarbe

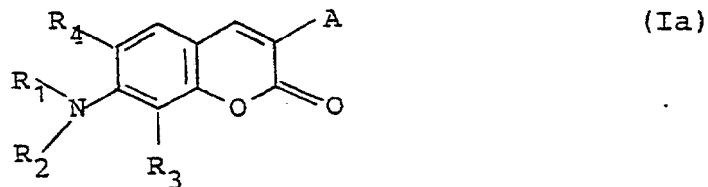
Gegenstand der Erfindung sind Präparationen von Dispersionsfarbstoffen mit einem fluoreszierenden Orange-Rot-Farbton gemäß der vom Ausschuß für Lieferbedingungen und Gütesicherung beim deutschen Normenausschuß festgelegten Norm RAL 2005 und einem Leuchtdichtefaktor $B \geq 0.45$ gemäß DIN 16 954, sowie deren Verwendung zum Färben von Textilmaterialien zur Herstellung von Warnschutzbekleidung und Warnzeichen:

- Warnkleidung, wie Warnwesten, -jacken und -hosen, sowie
- 10 Warnzeichen, wie Armbinden, Gurte und Mützenbezüge, die jene Normen erfüllen, wurden bisher praktisch ausschließlich durch direktes Aufbringen einer Polyamid- oder Polyurethanbeschichtung, in welche fluoreszierende Pigmente eingebettet sind, auf Baumwollgewebe hergestellt.
- 15 Diese Bekleidung weist jedoch den Nachteil auf, daß die Beschichtungen nicht genügend abriebfest sind und die darin enthaltenen Pigmente nur eine geringe Lichtechtheit aufweisen.

Le A 20 395 - Ausland

Versuche, fluoreszierende Farbstoffe mit jenem normge-
 rechten Orange-Rot-Farbton direkt auf die Textilfasern
 zu bringen, waren bislang wenig erfolgreich, da die hier-
 für verwendeten Farbstoffe nicht die geforderte hohe
 5 Leuchtkraft und/oder ausreichende Gebrauchsechtheiten
 ergaben und Mischungen von geeigneten Fluoreszenz-Farb-
 stoffen eine Fluoreszenzminderung oder -löschung zeigten.

Es wurde nun gefunden, daß man hydrophobe Fasermate-
 rialien direkt, d.h. ohne Verwendung von Bindern, Be-
 10 schichtungsmittel etc., in dem gewünschten Farbton und
 entsprechend den geforderten Normwerten färben kann,
 wenn man Farbstoffpräparationen verwendet, die eine
 Mischung eines Gelbfarbstoffs der Formel



15 worin

R_1 und R_2 C_1 - C_4 -Alkyl oder Phenyl- C_1 - C_3 -alkyl und R_3 und
 R_4 einzeln Wasserstoff bedeuten,

R_1 und R_2 gemeinsam einen Rest der Formel $-(CH_2)_2-Z-(CH_2)_2-$

R_1 mit R_4 einen Rest der Formel $-(CH_2)_2-$, $-(CH_2)_3-$
 oder $-C(CH_3)_2-CH_2-CH(CH_3)-$ und

20 R_2 mit R_3 einen Rest der Formel $-(CH_2)_3-$

Le A 20 395

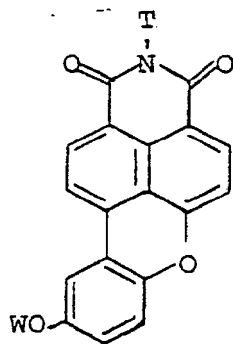
bilden können, wobei

Z für O, NH, N-CH₃, CH₂ oder eine direkte Bindung und

A für einen Rest der Benzoxazol-, Benzimidazol-, Benzthiazol-, Chinazolon- oder Thiadiazolreihe

5 steht,

oder der Formel



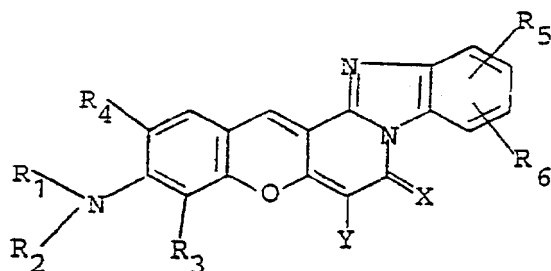
(Ib)

worin

W für C₁-C₂-Alkyl und

10 T für gegebenenfalls durch OH, C₁-C₄-Alkoxy, Phenyl oder Cl substituiertes C₁-C₆-Alkyl stehen,

mit einem Rot-Farbstoff der Formel



(II)

worin

R_1 , R_2 , R_3 und R_4 die obengenannte Bedeutung haben,

R_5 und R_6 für Wasserstoff, Chlor, C_1 - C_4 -Alkyl oder
5 C_1 - C_2 -Alkoxy,

X für NH oder O und

Y für CN oder $CONH_2$ stehen,

enthalten.

Die Farbstoffe der Formeln Ia, Ib und II sind durchweg
10 bekannt und beispielsweise in der folgenden Patentliteratur beschrieben: DE-AS 1 098 125, DE-AS 1 569 761, DE-AS 1 770 818, DE-AS 2 005 933, DE-AS 2 030 507, DT-OS 2 406 220 und 2 529 434.

Die heterocyclischen Reste A in Formel (Ia) können
15 übliche Substituenten enthalten, z.B. C_1 - C_4 -Alkyl, C_1 - C_4 -Alkoxy, Chlor, C_1 - C_2 -Alkoxycarbonyl, C_1 - C_4 -Alkylsulfonyl, Cyclohexyl, Phenyl oder Phenyl- C_1 - C_3 -alkyl.

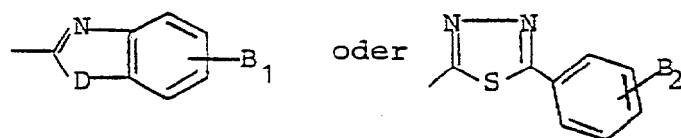
Le A 20 395

Bevorzugt sind Farbstoffpräparationen, die Mischungen von Farbstoffen der Formeln Ia und II, worin

R_1 und R_2 C_1 - C_4 -Alkyl und

A einen Rest der Formel.

5



worin

B_1 = H, Cl, CH_3 , CH_3O oder C_2H_5O

B_2 = H, CH_3 oder Cl

10 D = O, S, NH, N- C_1 - C_4 -Alkyl oder NHCO (CO am Aromaten),

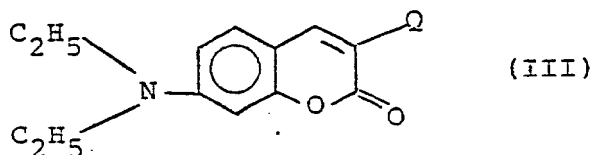
X = NH oder O

Y = CN und

R_3 , R_4 , R_5 und R_6 = Wasserstoff bedeuten,

enthalten.

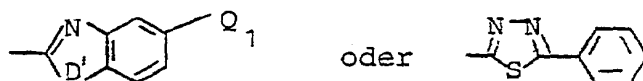
15 Von besonderer technischer Bedeutung sind Farbstoffpräparationen, die eine Mischung eines Farbstoffs der Formel



Le A 20 395

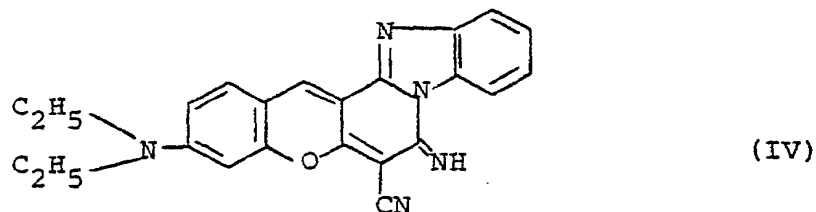
worin

Q für einen Rest der Formeln



Q^1 für H, CH_3 oder Cl und

- 5 D' für O, NH oder NHCO (CO an Aromaten) stehen,
 mit einem Farbstoff der Formel



enthalten.

- Ganz besonders bevorzugt sind Farbstoffkomponenten der
 10 Formel III mit $D' = O$.

Das zur Einstellung des gewünschten Farbtons erforderliche Mischungsverhältnis der Gelb- und Rotfarbstoffe kann in üblicher Weise durch eine Farbrezepturberechnung ermittelt werden.

- 15 Die neuen Farbstoffpräparate können neben der erfindungswesentlichen Farbstoffmischung übliche Hilfsmittel, wie Dispergier- und Streckmittel, enthalten.

- Sie eignen sich zum Färben und Bedrucken der üblichen hydrophoben Fasern, wie Celluloseester-, synthetische
 20 Polyamid- und insbesondere Polyesterfasern nach bekannten Methoden, vorzugsweise nach dem Hochtemperaturverfahren bei 110 - 140°C.

Le A 20 395

0042090

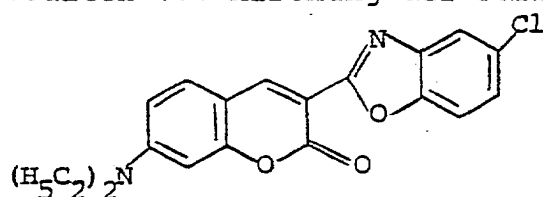
- 7 -

Der gewünschte Farbton kann selbstverständlich auch dadurch erzeugt werden, daß man die Einzelfarbstoffe im Färbebad miteinander vermischt.

Le A 20 395

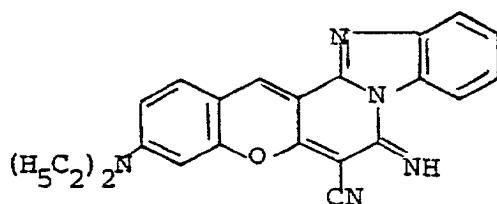
Beispiel 1

Eine Polyesterwirkware wird bei 40°C in ein Färbebad
 eingebracht, das bei einem Flottenverhältnis von 1:20
 und einem pH-Wert von 5 1 g/l eines handelsüblichen
 5 anionischen Dispergiermittels und 3 % einer feinver-
 teilten 1:1-Mischung der Farbstoffe der Formeln



(1)

(10 %ig, mit üblichen
 Stellmitteln)



(2)

(20 %ig, mit üblichen
 Stellmitteln)

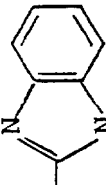
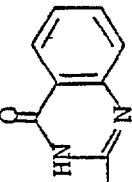
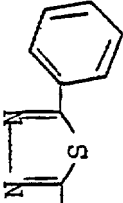
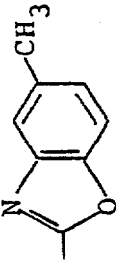
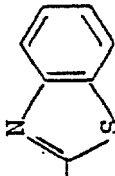
enthält. Man färbt 60 Min. bei 130°C und unterwirft
 10 die erhaltene Färbung einer üblichen alkalisch-redukti-
 ven Nachbehandlung.

Die so gefärbte Wirkware entspricht dem Farbton RAL 2005
 und hat einen Leuchtdichtefaktor $B = 0.47$.

Verfährt man wie vorstehend angegeben, ersetzt jedoch
 15 den Gelbfarbstoff (1) durch einen anderen Farbstoff der
 Formel Ia entsprechend seinem Färbeäquivalent (defi-
 niert nach DIN 53 204), so erhält man ebenfalls norm-
 gerechte Leuchtorangefärbungen mit den angegebenen
 Leuchtdichtefaktoren:

Le A 20 395

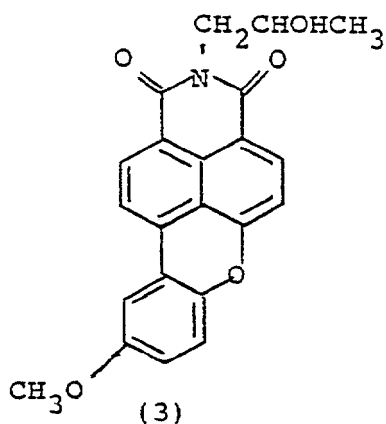
Mischungen des Farbstoffs (2) mit Gelbfarbstoffen der Formel Ia

Beispiel	R ₁	R ₂	R ₃	R ₄	A	β
2	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	H	H		0.47
3	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	H	H		0.45
4	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	H	H		0.47
5	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	H	H		0.46
6	n-C ₄ H ₉	n-C ₄ H ₉	H	H		0.45

Le A 20 395

Beispiel 7

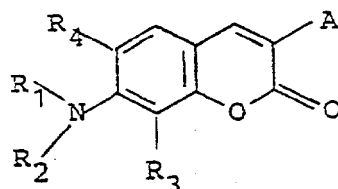
Man verfährt, wie in Beispiel 1 angegeben, ersetzt jedoch den Gelbfarbstoff der Formel (1) durch den Farbstoff der Formel



- 5 entsprechend seinem Färbeäquivalent (definiert nach DIN 53 204), so erhält man ebenfalls eine Färbung im gewünschten Signalorangeneton mit einem β -Wert = 0,45.

Patentansprüche

1. Farbstoffpräparation von fluoreszierenden Dispersionsfarbstoffen mit einem Leuchtorange-Farbtönen gemäß der vom Ausschuß für Lieferbedingungen und Gütesicherung beim deutschen Normenausschuß festgelegten Norm RAL 2005 und einem Leuchtdichtefaktor $\beta \geq 0.45$ gemäß DIN 16 954, enthaltend eine Mischung eines Farbstoffs der Formel



(Ia)

10 worin

R_1 und R_2 C_1 - C_4 -Alkyl oder Phenyl- C_1 - C_3 -alkyl und R_3 und R_4 einzeln Wasserstoff bedeuten,

R_1 und R_2 gemeinsam einen Rest der Formel
 $-(CH_2)_2-Z-(CH_2)_2-$

15 R_1 mit R_4 einen Rest der Formel $-(CH)_2-$, $-(CH_2)_3-$
 oder $-C(CH_3)_2$, $-CH_2-CH(CH_3)-$ und

R_2 und R_3 einen Rest der Formel $-(CH_2)_3-$

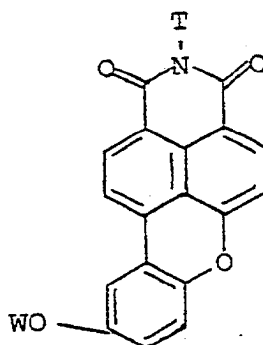
bilden können, wobei

Z für O, NH, NCH_3 , CH_2 oder eine direkte Bindung,

A für einen Rest der Benzoxazol-, Benzimidazol-,
Benzthiazol-, Chinazolon- oder Thiadiazol-
reihe

steht,

5 oder der Formel



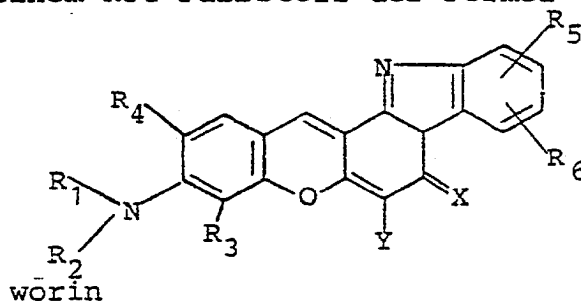
(Ib)

worin

W für C_1 - C_2 -Alkyl,

10 T für gegebenenfalls durch OH, C_1 - C_4 -Alkoxy, Phenyl
oder Cl substituiertes C_1 - C_6 -Alkyl stehen,

mit einem Rot-Farbstoff der Formel



(II)

R_1 , R_2 , R_3 und R_4 die obengenannte Bedeutung haben,

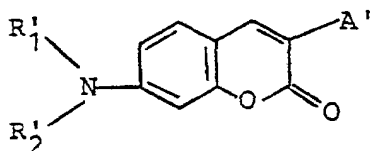
Le A 20 395

R_5 und R_6 für Wasserstoff, Chlor, C_1 - C_4 -Alkyl
oder C_1 - C_2 -Alkoxy,

X für NH oder O und

Y für CN oder $CONH_2$ stehen.

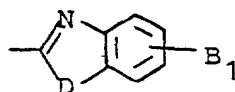
- 5 2. Farbstoffpräparationen gemäß Anspruch 1, ent-
haltend eine Mischung eines Farbstoffs der Formel



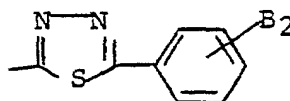
worin

R'_1 und R'_2 für C_1 - C_4 -Alkyl,

10 A' für einen Rest der Formel



oder



B_1 für H, Cl, CH_3 , CH_3O oder C_2H_5-O

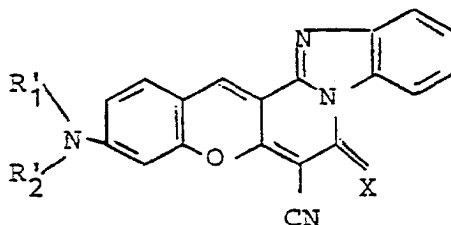
B_2 für H, CH_3 oder Cl und

15 D für O, S, NH, $N-C_1-C_4$ -Alkyl oder NHCO
(CO am Aromaten)

stehen,

mit einem Farbstoff der Formel

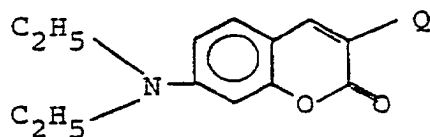
Le A 20 395



worin

R_1' und R_2' die oben genannte Bedeutung haben und
X für NH oder O steht.

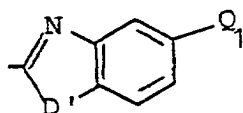
- 5 3. Farbstoffpräparationen gemäß Anspruch 1, enthaltend
eine Mischung eines Farbstoffs der Formel



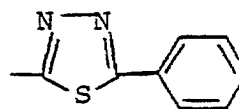
worin

Q für einen Rest der Formel

10



oder

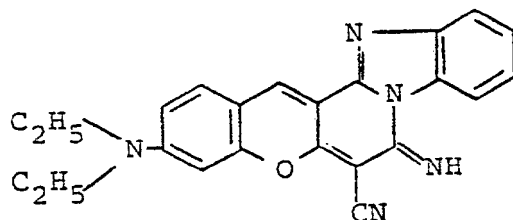


Q_1 für H, CH_3 oder Cl und

D' für O, NH oder NHCO (CO am Aromaten)

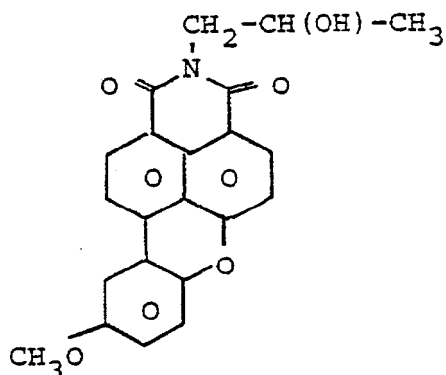
stehen,

mit einem Farbstoff der Formel

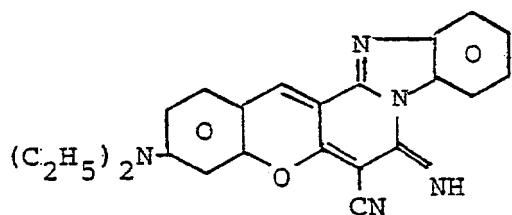


4. Farbstoffpräparationen gemäß Anspruch 3, worin D' für O steht.

5. Farbstoffpräparationen gemäß Anspruch 1, enthaltend eine Mischung eines Farbstoffs der Formel



mit einem Rotfarbstoff der Formel



10 6. Verwendung der Farbstoffpräparationen gemäß Anspruch 1 zum Färben oder Bedrucken von Warnkleidung und Warnzeichen.

7) Verfahren zum Färben oder Bedrucken von Warnkleidung und Warnzeichen, dadurch gekennzeichnet, daß man Färbebäder bzw. Druckpasten verwendet, die eine Mischung von Farbstoffen gemäß Anspruch 1 enthalten.

(19)



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets

(11) Veröffentlichungsnummer:

0 042 090
A3

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(21) Anmeldenummer: 81104160.7

(51) Int. Cl.³: **C 09 B 67/22****D 06 P 1/16, C 09 B 57/14**

(22) Anmeldetag: 01.06.81

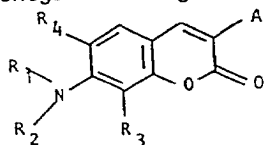
C 09 B 57/02, C 09 B 57/00

(30) Priorität: 12.06.80 DE 3021947

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
23.12.81 Patentblatt 81/51(88) Veröffentlichungstag des später
veröffentlichten Recherchenberichts: 30.12.81(84) Benannte Vertragsstaaten:
CH DE FR GB IT LI(71) Anmelder: **BAYER AG**
Zentralbereich Patente, Marken und Lizenzen
D-5090 Leverkusen 1, Bayerwerk(DE)(72) Erfinder: **Wiegner, Dieter**
Nothausen Feld 4
D-5068 Odenthal(DE)(72) Erfinder: **Harnisch, Horst, Dr.**
Heinenbusch 4
D-5203 Much(DE)(72) Erfinder: **Raue, Roderich, Dr.**
Berta-von-Suttner-Strasse 48
D-5090 Leverkusen(DE)

(54) Farbstoffpräparation sowie deren Verwendung als Warn- und Signalfarbe.

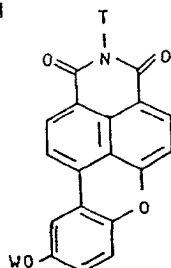
(57) Zum Färben von Warnkleidung aus hydrophoben Faser-
materialien in einem genormten Leuchtorange-Farbtönen ein-
gen sich hervorragend Mischungen eines Gelbfarbstoffs der
Formel



worin

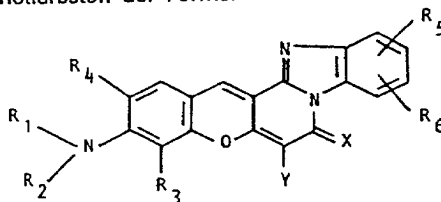
R₁ Alkyl,

R₂ Wasserstoff oder Alkyl oder R₁ mit R₂ oder R₁ bzw. R₂ mit
R₃ bzw. R₄ einen Ring bilden können, und
A einen Benzoxazol-, Benzimidazol- Benzthiazol-, Chinazo-
lon- oder Thiadiazolrest bedeuten,
oder der Formel



worin

W und T gegebenenfalls substituiertes Alkyl bedeuten, mit
einem Rotfarbstoff der Formel



worin

R₅ und R₆

für Wasserstoff, Chlor, Alkyl oder Alkoxy
stehen und
NH oder O und
CN oder CONH₂ bedeuten.

X

Y



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

0042090

Nummer der Anmeldung

EP 81 10 4160

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl.)
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	betrifft Anspruch	
A	FR - A - 2 205 556 (BASF) & DE - A - 2 253 538 & DE - A - 2 328 146		C 09 B 67/22 D 06 P 1/16 C 09 B 57/14 57/02 57/00
A	US - A - 4 005 111 (MACH, SCHEUER-MANN) & DE - A - 2 144 591		
PA	EP - A - 0 026 463 (HOECHST)		
DA	DE - A - 1 098 125 (J.R. GEIGY)		
A	FR - A - 1 590 506 (HOECHST)		
DA	& DE - A - 1 569 761 & DE - A - 1 770 818		
A	FR - A - 2 042 045 (SUMITOMO)		
DA	& DE - A - 2 005 933		
A	GB - A - 1 329 043 (BAYER)		
DA	& DE - A - 2 030 507		
DA	DE - A - 2 406 220 (BASF)		
A	FR - A - 2 316 293 (BASF)		
DA	& DE - A - 2 529 434		

			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. Cl.)
			C 09 B 67/22 57/02 57/00 57/4 D 06 P 1/16 3/54
			KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE
			X: von besonderer Bedeutung A: technologischer Hintergrund O: nichtschriftliche Offenbarung P: Zwischenliteratur T: der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E: kollidierende Anmeldung D: in der Anmeldung angeführtes Dokument L: aus andern Gründen angeführtes Dokument &: Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt.			
Recherchenort	Abschlußdatum der Recherche	Prüfer	
Den Haag	02-10-1981	DAUKSCH	

EPA form 1503.1 06.78